

⑫ 公開特許公報(A)

平2-97700

⑬ Int. Cl.⁵C 25 F 3/04
C 25 D 11/16

識別記号

Z

庁内整理番号

8722-4K
7179-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法

⑯ 特 願 昭63-249779

⑰ 出 願 昭63(1988)10月5日

⑱ 発 明 者 世 利 修 美 北海道室蘭市水元町32番8号103

⑲ 発 明 者 千 葉 和 郎 静岡県裾野市稲荷82-1

⑳ 出 願 人 三菱アルミニウム株式 東京都港区芝2丁目3番3号
会社

㉑ 出 願 人 株式会社アレフ 東京都港区浜松町1丁目15番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 宇高 克己

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

① アルミニウム又はアルミニウム合金にアノード分極処理とカソード分極処理とを交互に行なうことを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法。

② 特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法において、分極処理の電位幅が約-3.5~+1.5Vであり、電流密度が約-0.3~+0.2A/dm²であるもの。

③ 特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法において、アノード分極とカソード分極間の電位掃引速度は約0.2~1.5V/秒であり、かつアノード分極域での保持時間が約2~20秒、カソード分極域での保持時間が約2~15分であるもの。

④ 特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又

はアルミニウム合金の表面処理方法において、アノード分極処理とカソード分極処理とを2~6サイクル繰り返し行なうもの。

⑤ 特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法において、アノード分極とカソード分極とを行なった後、陽極酸化処理するもの。

⑥ 特許請求の範囲第1~5項記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法において、アノード分極処理とカソード分極処理とが硝酸アルミニウム水溶液中で行なわれるもの。

⑦ 特許請求の範囲第6項記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法において、硝酸アルミニウム水溶液はその濃度が約0.01~0.2モル/lで、処理温度が約10~30℃であるもの。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法に関するものである。

【発明の背景】

アルミニウム又はアルミニウム合金(以下、単にアルミニウム合金)は、不可避不純物として鉄等の元素を含む他、表面に自然酸化皮膜や汚れ成分を有する為、表面処理の際の前処理としてこれらの除去、均質化を目的とした苛性エッチングが施されている。

そして、この苛性エッチング処理の目的は、ごく一般的な用途のものにあつてはある程度達成されているが、例えば光沢、色調等のムラが問題となる建材、極めて均一な仕上りの要求されるカメラや反射鏡等の精密部品、あるいは極めてミクロ的な欠陥が問題となる磁気ディスク基板のような用途に対しては充分でない等の問題があると指摘されている。

すなわち、アルミニウム合金中に不可避的に混入している例えば鉄等の元素はFeAl₃系の金属間化合物の形態をとって存在しており、アルミニウムに対して貴な電位を示す金属間化合物表面あるいはそれから溶解及び再析出した鉄表面がカソード部として働いてアルミニウム合金の腐食が起き、

又、陽極酸化皮膜に関しては金属間化合物が異物として作用し、健全な皮膜生成を妨害することが判つてきたのである。

つまり、FeAl₃系の金属間化合物は、アルミニウムと鉄の化合物の電極である為一般に不安定であり、耐食性や陽極酸化皮膜の観点からは不都合であることが判明してきた。

このように、通常の苛性エッチング等の処理ではAl-Fe系の金属間化合物が溶解除去されないで、表面処理後の仕上りに悪影響を与え、仕上色調が不均一(色ムラ)となつたり、又、皮膜中のミクロ欠陥が多く、磁気ディスク下地アルマイトの分野ではこれが致命的な欠陥となり、又、電解コンデンサの処理においては腐食開始点が不均質になつて均一なエッチングビットパターンができにくい等の問題があり、そして、Al-Fe系金属間化合物がアルマイト皮膜中にとりこまれると耐食性を低下させる原因となることが判明してきた。

【発明の開示】

本発明者は、これらの問題点がアルミニウム合

金中に不可避不純物として存在するAl-Fe系の品析出物であることを見出し、鋭意研究の結果、電気化学的操作によりAl-Fe系の品析出物を優先溶解することができ、アルミニウム合金表面を高純度化し、均質にできることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、アルミニウム合金を硝酸アルミニウム水溶液中でアノード分極並びにカソード分極を交互に行なうことにより、Al-Fe系品析出物が優先溶解する現象に気付く、そしてこの電気化学的操作を行なつたアルミニウム合金を陽極酸化すると、均質で美しい仕上り表面が得られたことより、この知見を基にして本発明が達成されたのであり、本発明は、アルミニウム合金にアノード分極処理とカソード分極処理とを交互に行なうアルミニウム合金の表面処理方法を提案するものである。

尚、サイクリックな電気化学的操作を行なう理由は、アノード領域でAl-Fe系品析出物を優先溶解し、カソード領域で界面のpHをアルカリとし、水素ガスを多量発生させて表面のクリーニング効

果を狙つたものであり、これによって本発明の目的が達成される。

尚、上記のアルミニウム合金の表面処理方法において、分極処理の電位幅は約-3.5~+1.5Vであり、電流密度は約-0.3~+0.2A/dm²であることが望ましく、又、アノード分極とカソード分極間の電位掃引速度は約0.2~1.5V/秒であり、かつアノード分極域での保持時間は約2~20秒、カソード分極域での保持時間は約2~15分であることが望ましく、又、アノード分極処理とカソード分極処理とを2~6サイクル繰返し行なうことが望ましく、又、アノード分極処理とカソード分極処理とは硝酸アルミニウム水溶液中で行なわれることが望ましく、特に約10~30℃で、濃度が約0.01~0.2モル/lの硝酸アルミニウム水溶液中で行なわれることが望ましい。

このAl-Fe系品析出物を優先溶解するための基本的な考え方は、アルミニウム合金と鉄の電位-pH図を重ねて存在する化学種がAl(OH)₃とFe²⁺になる領域に電位とpHを保持すれば良く、この条件

を検討した結果、アノード分極処理及びカソード分極処理の処理液として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いることが最も適当であることを見出した。

ここで Al は溶液中で Al^{3+} としてpH緩衝作用を狙ったもの、 NO_3^- イオンはアルミニウムマトリックス表面の安定化を狙ったものである。そして、硝酸アルミニウムの濃度は約0.01~0.20モル/lであることが望ましく、より一層望ましくは約0.03~0.1モル/lであるが、これは0.01モル/l未満あるいは0.2モル/lを超える場合には、 Al-Fe 系品析出物を優先溶解する効果が乏しかったからである。

電位操作の範囲としては約-3.5~+1.5Vであることが望ましく、より一層望ましくは約-3.0~+1.5Vが特に良好であるが、これは-3.5V未満の領域までカソード分極した場合には、水素ガス発生が急激に多くなり、電流も不安定で、一定電位の保持も困難であり、逆に、1.5Vを超えるアノード分極では酸素ガス発生があるほか、アノード電流が多量流れ、 Al-Fe 系品析物の溶解よりも

アルミニウムマトリックスの溶解が著しいからである。

又、電気化学的操作の電位掃引速度は約0.2~1.5V/秒が望ましく、より一層望ましくは約0.7~1.2V/秒が特に良好であるが、これは0.2V/秒未満では反応が緩慢で効率的な優先溶解がなされにくいほか、処理時間が長くなるので生産性の面から、逆に、1.5V/秒を越えると反応が急激で電流変化が大きいことから、上記の範囲が望ましいのである。

又、鉄の含有量によって異なるが例えば0.01~1.0重量%の鉄を含む商用アルミニウム合金の場合、アノード域での保持時間は約2~20秒、カソード域での保持時間が約2~15分の条件で効率的な Al-Fe 系品析出物の優先溶解が行なわれた。

以上に述べた処理によって最表面層近傍の Al-Fe 系品析出物が優先溶解され、高純度の均質な表面に改質され、引き続き実施される化成処理によって得られる皮膜の品質は著しく優れたものである。

尚、表面の汚れが強度の場合、従来の苛性エッチング処理と本発明を併用して行なうのが望ましく、この場合苛性エッチングを先に行ない、引き続き本発明を実施するのが良い。

そして、以上の電気化学的処理を行なったアルミニウム合金表面は、引き続き通常の硫酸陽極酸化処理、クロム酸陽極酸化処理、自然発色、電解着色等の陽極酸化処理が行なわれると、以下に述べるような特長のものとなる。

例えば建材の陽極酸化処理したものは、一般に硫酸水溶液で行なわれ、シルバーアルマイトと称する皮膜が得られるが、 Al-Fe 系品析物等の影響で色むらを生じ易く、歩留り低下の原因となっていたが、本発明を適用した場合、均一な表面に仕上り、歩留り・生産性が向上する。

又、有機酸等を使用した自然発色においても、アルミニウム合金素材の組織の冶金的な影響が極めて軽減するので、美麗で均一な色調に仕上がる。

磁気ディスク基板の場合、皮膜の耐熱性からクロム酸を使用した陽極酸化処理が一般に適用され

るが、ヘッドクラッシュの原因となるマイクロ欠陥のない表面が要求される為、母合金にアルミニウムが99.98%以上の高純度材を使用する必要があったものの、本発明を適用した場合、純度99.85%アルミニウムの母合金を使用しても同等以上の均一な欠陥のない陽極酸化皮膜が得られ、基板のコスト低減効果が著しい。

又、電解コンデンサーへの適用にあっても、粗面化効率改善による静電容量アップが図られる。

【実施例】

鉄を0.45重量%含有する建材用 Al100P-H14 を界面活性剤により脱脂した後、処理温度が25℃で0.2モル/lの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いて、電位巾が-2.5V~+0.8Vで、電流密度が -0.18A/dm^2 ~ $+0.10\text{A/dm}^2$ で、電位掃引速度が800mV/secで、保持時間はカソード域が7分、アノード域が4秒の電気化学操作を4サイクル実施した。

以上の処理で得られたアルミニウム合金表面は、 Al-Fe 系品析出物が溶解している。

この電気化学的処理に引き続き、20℃で150g/l

の硫酸水溶液を用いて1.5A/dm²の条件で30分陽極酸化処理した結果、この板は均質で、美麗な表面の仕上がりであった。

【比較例】

実施例1で使用した材料を界面活性剤で脱脂した後、50℃で50g/lのNaOHを用いて3分間のエッチングを行なった後、25℃で20% HNO₃を用いて2分間の中和処理を行なった。

以上の処理で得られたアルミニウム合金表面は、Al-Fe系晶析出物が多量残存し、かつ、周囲のアルミニウムが著しく溶解している。

そして、引続き実施例に記載した条件で陽極酸化して得られた板の表面は、光沢・色調の不揃いな仕上がりであった。

特許出願人 三菱アルミニウム株式会社

株式会社 ア レ フ

代理人 宇 高 克

